

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

YOKOI et al.

Serial No.: 10/627,287

Filed: July 25, 2003

For: COSMETIC



Group Art Unit:

Examiner:

Certificate of Mailing

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria VA 22313-1450 on:

Date: 12-01-03

By: [Signature]

Marc A. Rossi

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

JAPAN 2001-233358 August 1, 2001

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith. It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

12-01-03  
Date

Attorney Docket: CHUO:001

[Signature]  
Marc A. Rossi  
Registration No. 31,923

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年    8 月    1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 2 3 3 3 5 8  
Application Number:

[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 1 - 2 3 3 3 5 8 ]

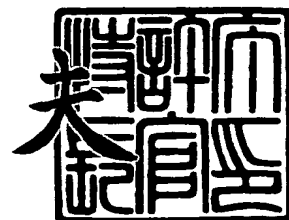
出      願      人                      日 本 板 硝 子 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年    9 月 1 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 8 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 01P257

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 横井 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 猪野 寿一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 石塚 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に金属膜および金属酸化物膜をこの順番で備える粉体を含有する化粧料。

【請求項 2】 上記粉体は、金属膜が銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、銅、クロム、モリブデン、スズ、マグネシウム、アルミニウムおよびハステロイからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を主成分とするものである請求項 1 に記載の化粧料。

【請求項 3】 上記粉体は、基材が平均厚さ 0.5～8.0  $\mu\text{m}$ 、平均粒径 5～1,000  $\mu\text{m}$  のガラスフレークである請求項 1 または 2 に記載の化粧料。

【請求項 4】 上記粉体は、金属酸化物膜がシリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛および酸化セリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を主成分とするものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

【請求項 5】 上記粉体は、金属酸化物膜がその膜の成形前の重量を基準として 0.1～30 重量%付着したものである請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、金属膜を備え、キラキラと輝く外観を呈する粉体を含有するメイクアップ用の化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】

メイクアップ用の化粧料は、爪、目元もしくは唇に塗布することにより、その部分に色彩を付与し、また質感を変える化粧料である。近年では、キラキラと輝く質感が好まれる傾向にあり、ラメ剤を含有する化粧料の需要が増大している。基材に金属を被覆した粉体、とくに雲母やガラスフレークなど微小な板状の基材に金属を被覆した粉体は、きらきらとした高い金属光沢を呈し、化粧品に配合さ

れた場合、ラメ剤としてその効果が著しく発揮される。特開昭62-108805号公報には、雲母表面に化学めっき法で金、白金、パラジウムまたは銀などを被覆した貴金属含有顔料を配合した化粧料が記述されている。特開平1-208324号公報には、雲母、タルク、ガラスフレークまたはアルミフレークなどの無機質粉体表面に、銀塩化合物を加水分解して酸化銀および／または水酸化銀を沈着させ、その後熱処理して銀系物質被膜無機粉体を作製すること、ならびにこの粉体がメイクアップ効果の優れた化粧料用顔料であることが述べられている。さらに、特開2001-89324公報には、銀、ニッケル、クロムまたはモリブデンなどの金属膜を備えたガラス粒子を含む化粧品組成物が提示されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの金属膜を備えた粉体（顔料）は、最表面が金属であるため、化粧料に配合された場合、金属イオンの溶出や触媒的な機能の発現により、化粧料中の有機成分を変色・変質させるなどの問題があった。また、金属イオンは金属アレルギーを引き起こす原因であり、白金や金などの貴金属はイオン化し難いとはいえ化粧料など直接人肌に触れる用途においては、金属が僅かに溶出ただけであっても金属アレルギーを引き起こすおそれがあると報告されている。

#### 【0004】

この発明は、以上のような問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、金属膜特有の光輝性を呈しつつも金属イオンが溶出し難い粉体を含有することにより、変色や変質を起こし難く、かつ、金属アレルギーを引き起こし難い化粧料を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、請求項1に記載の発明の化粧料は、基材上に金属膜および金属酸化物膜をこの順番で備える粉体を含有するものである。

#### 【0006】

請求項2に記載の発明の化粧料は、請求項1に記載の発明において、粉体の金

属膜が銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、銅、クロム、モリブデン、スズ、マグネシウム、アルミニウムおよびハステロイからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を主成分とするものである。

#### 【0007】

請求項 3 に記載の発明の化粧料は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、粉体の基材が平均厚さ  $0.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 、平均粒径  $5 \sim 1,000 \mu\text{m}$  のガラスフレークであるものである。

#### 【0008】

請求項 4 に記載の発明の化粧料は、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の発明において、粉体の金属酸化物膜がシリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛および酸化セリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を主成分とするものである。

#### 【0009】

請求項 5 に記載の発明の化粧料は、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の発明において、粉体の金属酸化物膜がその膜の成形前の重量を基準として  $0.1 \sim 30$  重量%付着したものである。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の実施形態に限定する趣旨ではない。

#### 【0011】

この発明は、基材上に形成された金属膜をさらに金属酸化物膜で覆った粉体を配合することにより、キラキラとした高い光輝性を呈しつつ、金属イオンの溶出を防止して変色や変質または金属アレルギーの発生を防ぐ化粧料に係るものである。

#### 【0012】

金属膜は独特の金属光沢を呈することから、紛状基材上に金属膜を設けたものは、光輝性顔料として利用できる。しかし、上述の金属イオン溶出の問題を解決しなければ、人肌に直接塗布する化粧料の材料として好ましいとは言えない。そ

こで、金属膜上にさらに金属酸化物膜を設けることにより、金属膜の金属光沢を劣化させることなく、金属イオンの溶出を防止する。

#### 【0013】

金属酸化物膜は、金属膜よりも外側に存在すれば、上記機能を発揮することができる。そのため、金属膜と金属酸化物膜はこの順番で成形される必要があるが、これらの間に中間膜を設けたり、金属膜と基材の間に下地膜を設けたり、金属膜と金属酸化物膜を複数回積層してもよい。

#### 【0014】

基材は、紛状体であれば、その種類や大きさをとくに限定されるものではない。たとえば、雲母、タルク、カオリン、アルミフレーク、硫酸バリウム、シリカフレーク、アルミナフレークまたはオキシ塩化ビスマスなど、市販されている公知の紛状体を使用することができる。とくに、平均厚さ0.5～8.0  $\mu\text{m}$ 、平均粒径5～1,000  $\mu\text{m}$ のガラスフレークが好適である。ガラスフレークは、表面平滑性が高いため金属光沢が強く、また薄片状であるため肌上での密着性や伸びがよいなど、化粧料の材料として好ましい特性を備える。さらに、上記の厚さであれば、化粧料の配合、混練時などに必要な強度を確保できることから、粒径が小さくなり過ぎることがない。また、上記の粒径であれば、その表面平滑性と相まって化粧料中で十分に流動できることから、肌への付着性と密着性に優れる。なお、化粧部分に質感が必要な場合は、粒径の大きめのものが、一方カバー力が必要な場合は、小さめのものが好適である。目的に応じて、粒径の異なるものを混合して使用してもよい。したがって、上記厚さおよび粒径のガラスフレークを用いれば、化粧料の重ね塗りをしなくても十分な光輝性が得られる。

#### 【0015】

金属膜は、その種類をとくに限定されるものではないが、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、銅、クロム、モリブデン、スズ、マグネシウム、アルミニウムおよびハステロイからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とするものであることが好ましい。これらの中でも、とくに貴金属すなわち銀、金、白金またはパラジウムが光輝性の点で、またニッケルが光輝性と色のバリエーションとの点で優れている。



このような金属膜を備える紛状基材としては、たとえば銀を主成分とする膜を備えるメタシャイン P S シリーズ（日本板硝子社製 メタシャイン RCFSX-5480PS、同-5230PS、同-5150PS、同-5090PS02、同-5030PS、REFSX-2040PS、同-2025PS または同-2015PS など）、金を主成分とする膜を備えるメタシャイン G G シリーズ（日本板硝子社製 メタシャイン RCFSX-5150GG など）、ニッケルを主成分とする膜を備えるメタシャイン N S シリーズまたは N B シリーズ（日本板硝子社製 メタシャイン RCFSX-5480NS、同-5230NS、同-5150NS、同-5090NS など、RCFSX-5150NB または同-5090NB など）、あるいはハステロイを主成分とする膜を備えるクリスタルスター（東洋アルミニウム社製 クリスタルスター GF2525 など）が挙げられる。

#### 【0016】

金属酸化物膜は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛または酸化セリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を主成分とするものであることが好ましい。この膜は、単一膜でもよいし、多層構造膜でもよい。また、前記原料を混合し 2 種以上の金属酸化物の複合体を主成分とする場合は、金属膜との付着力、あるいは化粧料中の他の材料とのなじみの改善または屈折率を合わせる目的で、金属酸化物の組み合わせを適宜選択することができる。金属酸化物膜は、数  $\mu\text{m}$  以下の厚さではいずれも透明で、かつ、化学的安定性が高いため、金属膜の金属光沢を損なうことなく、金属イオンの溶出を抑制できる。

#### 【0017】

金属酸化物膜は、その膜の形成前の粉状体重量（基材および金属膜、場合により中間膜や下地膜なども含む）を基準として 0.1～30 重量%の範囲で付着することが好ましい。この付着率が 0.1 重量%未満の場合は、金属イオンの溶出防止機能が不十分になり易い。一方、30 重量%を越えると、金属酸化物膜にクラックが入り剥がれ易くなる。また、使用する原料が嵩み、コスト高になる。なお、金属酸化物膜の厚さを適宜調整することで反射光の干渉により外観を変化させることができ、金属膜の金属光沢に微妙な色の変化を与えることができる。

#### 【0018】

金属膜および金属酸化物膜の成形方法としては、とくに限定されるものではない。

く、金属塩から酸化物を粉体表面に析出させる方法、ゾルゲル法、CVD法またはLPD法など粉状体に薄膜成形する公知の方法を用いることができる。たとえば、シリカ膜の形成法として、以下の方法が挙げられる。特公昭46-9555号公報に示されたように、ケイ酸ナトリウム（水ガラス）をアルカリ環境下で粉状体スラリーに添加し、粉状体表面にシリカを析出させる方法（金属塩法）、特公昭48-32415号公報や特開平3-54126号公報に示されたように、粉状体とテトラアルコキシシランとの混合物を塩基性溶液中またはアルカリ性溶液中に投入し、テトラアルコキシシランの加水分解により粉状体表面にシリカ膜を成形する方法（ゾルゲル法）、特開平3-066764号公報に示されたように、ケイフッ化水素酸溶液中に粉状体を懸濁させ、ホウ酸やアルミニウムを添加したり温度を上昇させたりして平衡をずらし、粉状体にシリカ膜を成形する方法（LPD法）などである。その他のアルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛または酸化セリウムなどの金属酸化物膜の成形についても、同様の方法を用いることができる。

#### 【0019】

化粧料は、従来からラメ剤すなわち光輝性顔料を含有するものであれば、その種類をとくに限定されない。たとえば、ネイルカラーまたはネイルコートなどの爪化粧料、アイシャドウ、アイライナー、マスカラまたは眉墨などの眉目化粧料、ファンデーション、頬紅、フェースカラー、口紅、リップグロス、アイライナーペンシルまたはリップライナーペンシルなどのペンシル状のメイクアップ化粧料、あるいは水や溶剤にラメ剤を沈降させた状態で配合し使用時に適度に振り混ぜて使用するような沈降タイプのメイクアップ化粧料などが挙げられる。

#### 【0020】

化粧料中の粉体の含有率は、0.1～100重量%（以下、単に「%」とする）である必要がある。化粧料の剤形によって顔料の含有率は一般に決まっているが、従前の含有率に限定されるものではない。以下、各剤形における粉体の好ましい含有率を列挙する。ネイルカラーなどの爪化粧料では、0.1～50%、さらには3～40%が好ましい。0.1%未満では、粉体の光輝性顔料としての機能が不十分となり易く、一方50%を越えると、化粧料の塗布性が悪くなる場合

がある。粉末をプレスなどにより乾式充填または揮発性溶剤を使用して湿式充填した後に乾燥させるアイシャドウ、あるいは頬紅などの固形粉末化粧料の場合は、5～80%が好ましく、10～60%がさらに好ましい。この範囲であれば、粉体の光輝性が発揮され易く、しかも使用感が良好である。ルースパウダーとして使用するアイシャドウ、フェースカラーなどの粉末状化粧料の場合は、使用時に肌上に存在する人脂と混ざるため、100%でもよい。口紅や油性アイシャドウなどの油性固形化粧料の場合は、1～60%が好ましく、3～50%がさらに好ましい。1%未満では光輝性が不十分となり易く、一方60%を越えると高温下での流動性が悪くなり、成型性の点で好ましくない。水相と油相を活性剤で乳化して得られる乳化型メイクアップ化粧料の場合は、1～50%が好ましく、3～40%がさらに好ましい。1%未満では光輝性が不十分になり易く、一方50%を越えると乳化が不安定になり易い。水に水溶性樹脂、水性樹脂エマルションもしくは増粘剤などを配合してなる水性マスカラまたは水性ジェルなどの水系メイクアップ化粧料の場合は、0.1～60%が好ましく、1～40%がさらに好ましい。0.1%未満では光輝性が不足し易く、一方60%を越えると使用上好ましくない。

#### 【0021】

この発明の粉体は、化粧料の目的に応じて適宜疎水化処理を行ってもよい。疎水化処理の方法としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、高粘度シリコーンオイルまたはシリコーン樹脂などのシリコーン化合物による処理、アニオン活性剤またはカチオン活性剤などの界面活性剤による処理、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、フッ素樹脂またはポリアミノ酸などの高分子化合物による処理、あるいはパーフルオロ基含有化合物、レシチン、コラーゲン、金属石鹸、親油性ワックス、多価アルコール部分エステルまたは完全エステルなどによる処理などの方法、さらにはこれらの複合処理が挙げられる。ただし、一般に粉状体の疎水化処理に適用できる方法であればよく、前記方法に限定されるものではない。

#### 【0022】

化粧料には、通常化粧料に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合するこ

とができる。他の成分としては、無機粉末、有機粉末、顔料、色素、油性成分、有機溶剤、樹脂または可塑剤などが挙げられる。

#### 【0023】

たとえば、無機粉末としては、タルク、カオリン、セリサイト、白雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイソウ土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、シリカ、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、窒化ホウ素またはセラミックスパウダーなどが挙げられる。

#### 【0024】

有機粉末としては、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリ四フッ化エチレンパウダー、ジスチレンベンゼンポリマーパウダー、エポキシパウダーまたはアクリルパウダーなどが挙げられる。

#### 【0025】

顔料としては、微結晶性セルロース、酸化チタンまたは酸化亜鉛などの無機白色顔料、酸化鉄（ベンガラ）またはチタン酸鉄などの無機赤色系顔料、 $\gamma$ 酸化鉄などの無機褐色系顔料、黄酸化鉄または黄土などの無機黄色系顔料、黒酸化鉄またはカーボンブラックなどの無機黒色系顔料、マンゴバイオレットまたはコバルトバイオレットなどの無機紫色系顔料、酸化クロム、水酸化クロムまたはチタン酸コバルトなどの無機緑色系顔料、群青または紺青などの無機青色系顔料、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔または着色酸化チタン被覆雲母などのパール顔料、あるいはアルミニウムパウダーまたは銅パウダーなどの金属粉末顔料などが挙げられる。

#### 【0026】

色素としては、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号及び青色404号等の有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、

赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号もしくは青色1号のジルコニウム、バリウムまたはアルミニウムレーキなどの有機顔料、あるいはクロロフィルまたは $\beta$ -カロチンなどの天然色素などが挙げられる。

#### 【0027】

油性成分としては、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オケゾライト、セレシン、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸-2-オクチルドデシル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセロール、オレイン酸-2-オクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、トリイソステアリン酸グリセロール、トリヤシ油脂肪酸グリセロール、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリスチン酸ミリスチル、ミンク油もしくはラノリンなどの各種炭化水素、シリコン油、高級脂肪酸、油脂類のエステル類、高級アルコールまたはロウなどが挙げられる。

#### 【0028】

有機溶剤としては、アセトン、トルエン、酢酸ブチルまたは酢酸エステルなどが、樹脂としては、アルキド樹脂または尿素樹脂などが、可塑剤としては、カンファまたはクエン酸アセチルトリブチルなどが挙げられる。

#### 【0029】

さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、保湿剤、香料、水、アルコールまたは増粘剤なども適宜選択して配合することができる。

#### 【0030】

化粧料の剤形としては、とくに限定されるものではなく、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状またはクリーム状など周知の形態を挙げることができる。

#### 【0031】

#### 【実施例】

以下に実施例により、この発明をより詳細に説明するが、この発明の要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

### 【0032】

(実施例1)～(実施例6)

まず、金属膜を備える粉状基材として、銀で被覆されたガラスフレークすなわち日本板硝子社製メタシャインPSシリーズから適宜選択したものをを用い、以下の方法でその表面にシリカ膜を成形した。

メタシャインPS50gを精製水0.5Lに懸濁させ、ウォーターバスで75℃に保ち、そこにケイ酸ナトリウム溶液（シリカ固形分37.1% 和光純薬社製）を適宜秤量し精製水で10倍に希釈したものをゆっくりと添加した。この際3.5重量%塩酸で、懸濁液のpHを9.2～9.4に保ちながら進めた。添加後、75℃で30分間攪拌を続けた。その後、懸濁液を濾紙で濾過し、濾過固形物を取り出し水洗して、pHを中性にした後、さらに100℃で2時間乾燥し、シリカ膜を備えた銀被覆ガラスフレークすなわち粉体を得た。各実施例のシリカ膜付着率は、メタシャインPSに対し1～20重量%であり、具体的には下記「表1」に示すとおりである。

作製した種々の粉体を以下の方法で評価した。

### 【0033】

〈金属溶出テスト〉

[銀溶出試験1（水による溶出）]

固形分5重量%になるように、上記の各粉体5gを95℃の蒸留水95gに添加し、95℃に保ち30分間隔で攪拌して、1時間の溶出試験を行った。試験後、0.23μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液中の銀量をICP発光分析で定量し、固形分重量あたりの溶出率を算出した。

[銀溶出試験2（有機溶剤による溶出）]

固形分5重量%になるように、上記の各粉体5gを60℃の酢酸エチル：酢酸ブチル＝1：1（重量比）混合溶液95gに添加し、60℃に保ち30分間隔で攪拌して、6時間の溶出試験を行った。試験後、上記と同様に溶出率を求めた。

### 【0034】

## 〈有機物の変色テスト〉

酢酸ブチル：酢酸エチル：ニトロセルロース：粉体＝50：25：20：5（重量比）になるように混合、攪拌したサンプルを、10mlのガラス瓶中に入れ密閉した。その容器に200Wの水銀ランプを24時間照射し、溶液の色の変化を目視で観察した。その結果を下記「表1」に示す。なお、この変色テストにより、有機系物質を含有する化粧料に粉体を配合した場合の変色の有無を知ることができる。

## 【0035】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
平均厚さ(μm)	5.0	5.0	5.0	1.3	1.3	0.8
平均粒径(μm)	480	90	30	80	15	20
シリカ膜重量%	1	3	3	3	6	15
銀溶出率1 (ppm)	2.2	2.0	1.5	3.1	3.1	3.3
銀溶出率2 (ppm)	1.2	1.2	0.8	0.7	0.6	0.8
有機物の変色	無	無	無	無	無	無

## 【0036】

(比較例1～3)

シリカ膜を成形することなく各種メタシャインPSに上記実施例と同様のテストを行った。その結果を下記「表2」に示す。

## 【0037】

【表2】

比較例	1	2	3
平均厚さ(μm)	5.0	1.3	1.3

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	90	80	15
シリカ膜重量%	0	0	0
銀溶出率 1 (ppm)	9.2	131.2	261.1
銀溶出率 2 (ppm)	3.3	1.9	1.4
有機物の変色	少し黄変	黄変	黄変

## 【 0 0 3 8 】

表 1 より、シリカ膜を備えた粉体は、全て水への銀の溶出率が 3.3 ppm 以下、有機溶剤への銀の溶出率が 1.2 ppm 以下と非常に小さいことが判る。そして、金属イオンの溶出が抑制されると、有機物の変色は生じないことが判る。

一方表 2 より、シリカ膜がなく銀膜が露出したガラスフレークでは、水への銀の溶出率が 9 ~ 261 ppm と極めて多く、また有機溶剤への銀の溶出率は 1.4 ~ 3.3 ppm とシリカ膜を備える場合の数倍になっていることが判る。そのため、これらを化粧料に配合した場合、金属イオンの溶出により、金属アレルギーが引き起こされ、また化粧料が変色する可能性が高いことが判る。

以上のように、金属膜上に金属酸化物膜を設けることにより、金属イオンの溶出が抑制され、これに伴い有機物の変色も防止できることが判る。

## 【 0 0 3 9 】

(実施例 7)

平均厚さ 1.3  $\mu\text{m}$ 、平均粒径 80  $\mu\text{m}$  の銀被覆ガラスフレーク（日本板硝子社製メタシャインメタシャイン P S）50 g を精製水 0.5 L に懸濁させ、ウォーターバスで 75℃ に保ち、そこにケイ酸ナトリウム溶液（シリカ固形分 37.1% 和光純薬社製）4 g を精製水で 10 倍に希釈したものをゆっくりと添加した。この際 3.5 重量% 塩酸で懸濁液の pH を 9.2 ~ 9.4 に保ちながら進めた。添加後、75℃ で 30 分間攪拌を続け、前記銀膜上にシリカ膜を成形した。このシリカ膜の付着率は、銀被覆ガラスフレークに対して 3 重量% であり、これは上記実施例 4 に相当する。その後、塩化アルミニウム 6 水和物 1.8 g を精製水で 20 倍希釈した溶液を、ゆっくりと滴下した。このとき、5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 5.3 ~ 5.7 に保ちながら進めた。添加後、75℃ で



30分間撹拌を続け、アルミナ膜（アルミナとして銀被覆ガラスフレークに対し2重量%）を成形した。その後、懸濁液を濾紙で濾過して、濾過固形物を取り出し、水洗してpHを中性にした後、100℃で2時間乾燥させた。こうして、シリカ膜とアルミナ膜の2層からなる金属酸化物膜を備えたパール調ガラスフレークすなわち粉体を得た。

このシリカーアルミナ二層被膜を備えた銀被覆ガラスフレークは、水への銀の溶出率が2.5ppm、有機溶剤への溶出率が0.5ppmであり、実施例4と比べて溶出率がより小さいことが判る。また、有機物の変色も観察されなかった。

#### 【0040】

（実施例8）

平均厚さ5.0 $\mu$ m、平均粒径90 $\mu$ mのニッケル被覆ガラスフレーク（日本板硝子社製 メタシャインNB）50gを精製水0.5Lに懸濁させ、ウォーターバスで75℃に保ち、そこにオキシ塩化ジルコニウム2.6gを精製水で10倍に希釈したものをゆっくりと添加した。この際、水酸化ナトリウム1重量%溶液で懸濁液のpHを約3に保ちながら進めた。75℃で30分間撹拌を続け、前記水酸化ナトリウム溶液を加えて懸濁液をpH約7.2まで上昇させ、75℃でさらに30分間撹拌を続けた。その後、懸濁液を濾紙で濾過して、濾過固形物を取り出し水洗してpHを中性にした後、100℃で2時間乾燥させて、ジルコニア膜（ジルコニアとしてニッケル被覆ガラスフレークに対し2重量%）を備えたニッケル被覆ガラスフレークすなわち粉体を得た。

このジルコニア膜を備えたニッケル被覆ガラスフレークの水への銀の溶出率は1.8ppm、有機溶剤への溶出率は0.3ppmであった。

一方、ジルコニア膜を備えていないニッケル被覆ガラスフレークの水への溶出率は2.5ppmであり、有機溶剤への溶出率は0.7ppmであった。また、有機物の変色テストでも、ジルコニア膜を備えるニッケル被覆ガラスフレークは変色が観測されなかった。このことから、ジルコニア膜は、ニッケルイオンの溶出抑制に有効であることが判る。

#### 【0041】

つづいて、金属酸化物膜を備える金属被覆ガラスフレークを、ラメ調の光輝性

顔料として配合した化粧料について、その使用感などを調査した。化粧料の評価は、下記「表3」の評価項目について、パネラー10人による5段階の官能評価の結果を1～5点に数値化し、それを平均化して行った。

【0042】

【表3】

＼評価項目 点数＼	のび	均一な 付着感	光沢性	総合的な 化粧効果
1	悪い	ない	ない	悪い
2	やや悪い	ややない	あまりない	やや悪い
3	普通	普通	ややある	普通
4	ややよい	ややある	ある	良い
5	よい	非常にある	非常に高い	非常に良い

【0043】

なお、以下の実施例および比較例では、評価結果を判り易く標記するために、パネラー10人の平均値を下記の記号で表す。

【0044】

- ◎ ： 4.5以上5.0まで
- ： 3.5以上4.5未満
- ： 2.5以上3.5未満
- △ ： 1.5以上2.5未満
- × ： 1.0以上1.5未満

【0045】

(実施例9：ネイルエナメル)

以下の成分含有率からなるネイルエナメルを下記的手段により製造した。

- (1) ニトロセルロース 12
- (2) 変成アルキド樹脂 6

(3) クエン酸アセチルトリブチル	5
(4) 酢酸 n-ブチル	36.4
(5) 酢酸エチル	6
(6) n-ブチルアルコール	2
(7) トルエン	21
(8) 酸化鉄顔料	0.5
(9) 二酸化チタン	0.1
(10) 実施例 2 のガラスフレーク	10
(11) 有機変成モンモリロナイト	1 (重量%)

成分 (1) ~ (7) (ただし成分 (4) は一部分) を溶解させ、その溶液に成分 (12) と成分 (4) の残部とを混合してゲル状にしたものを添加混合し、さらに成分 (8) ~ (11) を添加混合して、容器に充填しネイルエナメルを得た。

#### 【0046】

(比較例 4 : ネイルエナメル)

実施例 9 において、成分 (10) のシリカ膜を備える銀被覆ガラスフレークを、比較例 1 のシリカ膜を備えていない銀被覆ガラスフレークに置換し、それ以外は同様にしてネイルエナメルを得た。

実施例 9 と比較例 4 との官能試験の結果を、下記「表 4」に示す。

#### 【0047】

【表 4】

評価項目	のび	均一な 付着感	光沢感	総合的な 化粧効果
実施例 9	○	◎	◎	◎
比較例 4	○	◎	◎	◎

#### 【0048】

表4より、銀被膜ガラスフレーク上のシリカ膜は、ネイルエナメルの使用感に悪影響を与えないことが判る。よって、上述のようにシリカ膜は銀イオンの溶出を抑制することから、この発明の粉体は、ネイルエナメルの使用感を劣化させることなく、金属アレルギーの発生を抑制し、ネイルエナメルの変色を防止することができる。

#### 【0049】

(実施例10：アイシャドウ)

以下の成分含有率からなるアイシャドウを下記的手段により製造した。

(1) タルク	12.6	
(2) 絹雲母	8.1	
(3) マイカ	25.4	
(4) 実施例4のガラスフレーク	45.0	
(5) 赤色226号	0.4	
(6) スクワラン	3.0	
(7) パルミチン酸2-エチルヘキシル	5.0	
(8) 防腐剤	0.3	
(9) 香料	0.2	(重量%)

成分(1)～(5)をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して成分(6)～(9)を加熱溶解混合したものを吹き付け、さらに混合した後粉碎し、4×6cmの中皿に成形してアイシャドウを得た。

#### 【0050】

(比較例5：アイシャドウ)

実施例10において、成分(4)のシリカ膜を備える銀被覆ガラスフレークを、比較例2の銀被覆ガラスフレークに置換し、その他は同様にしてアイシャドウを得た。

実施例10と比較例5の官能試験の結果を、下記「表5」に示す。

#### 【0051】

【表5】

---

評価項目	のび	均一な 付着感	光沢感	総合的な 化粧効果
実施例 10	○	◎	◎	◎
比較例 5	○	◎	◎	◎

## 【0052】

表5より、銀被膜ガラスフレーク上のシリカ膜は、アイシャドウの使用感に悪影響を与えないことが判る。よって、上述のようにシリカ膜は銀イオンの溶出を抑制することから、この発明の粉体は、アイシャドウの使用感を劣化させることなく、金属アレルギーの発生を抑制し、アイシャドウの変色を防止することができる。

## 【0053】

(実施例 11: 口紅)

以下の成分含有量からなる口紅を、公知の手段により製造した。

(1) パラフィン	12
(2) マイクロクリスタリンワックス	6
(3) 水素添加ポリブデン	20
(4) オクチルドデカノール	10
(5) トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリン	適量
(6) 赤色 202 号	0.1
(7) 黄色 4 号	0.2
(8) 硫酸バリウム	1
(9) 酸化チタン	1
(10) 実施例 5 のガラスフレーク	10

## 【0054】

(実施例 12: リップグロス)

以下の成分含有量からなるリップグロスを、公知の手段により製造した。

(1) パルミチン酸デキストリン	3
------------------	---

(2) 重質流動イソパラフィン	適量
(3) イソオクタン酸イソノニル	10
(4) スクワラン	5
(5) 赤色 201 号	0.1
(6) グンジョウピンク	0.5
(7) 硫酸バリウム	0.1
(8) 実施例 6 のガラスフレーク	10

## 【0055】

(実施例 13: 水性マスカラ)

以下の成分含有量からなる口紅を、公知の手段により製造した。

(1) ポリビニルアルコール	10
(2) カルボキシビニルポリマー	0.5
(3) 1,3-ブチレングリコール	5
(4) トリエタノールアミン	0.6
(5) エタノール	5
(6) 防腐剤	0.2
(7) 精製水	適量
(8) 実施例 3 のガラスフレーク	8

実施例 11 ~ 13 の化粧料について、その官能試験の結果を下記「表 6」に併せて示す。

## 【0056】

【表 6】

評価項目	のび	均一な 付着感	光沢感	総合的な 化粧効果
実施例 11	○	◎	◎	◎
実施例 12	○	◎	◎	◎
実施例 13	○	◎	◎	◎

---

**【0057】**

表6より、シリカ膜を備える銀被覆ガラスフレークは、口紅、リップグロスおよび水性マスカラに配合された場合、その使用感をとくに劣化させないことが判る。さらに、銀イオンの溶出が抑制されることから、金属アレルギーを引き起こすことがなく、また各化粧料を変色させることもない。

**【0058】****【発明の効果】**

以上の説明から明らかなように、この発明の化粧料によれば、基材上に金属膜および金属酸化物膜をこの順番で備える粉体を含有するので、金属膜による金属光沢を呈しつつ、金属イオンの溶出が抑制されることから、金属アレルギーの発生と有機物の変色や変質を抑制することができる。

**【0059】**

また、この基材にガラスフレークを用いることにより、粒子感が目立たず、光輝性が極めて高く、肌上でののびおよび均一な付着感などの使用感に優れた化粧料が従来同様の手段により得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属膜特有の光輝性を呈しつつも金属イオンが溶出し難い粉体を含有することにより、変色や変質を起こし難く、かつ、金属アレルギーを引き起こし難い化粧料を提供する。

【解決手段】 基材上に金属膜および金属酸化物膜をこの順番で備える粉体を含有する化粧料。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 2 3 3 3 5 8
受付番号	5 0 1 0 1 1 3 1 7 8 9
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 3 年 8 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年 8月 1日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 1 - 2 3 3 3 5 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 0 8 ]

1 . 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

氏 名

日本板硝子株式会社